

Rec'd PCT/PTO 16 JAN 2007

PCT/JP 2004/006027

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

10/552606
12.5.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 5月 9日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-131406
[ST. 10/C]: [JP 2003-131406]

出 願 人
Applicant(s): 三洋化成工業株式会社

REC'D 08 JUL 2004

WIPO

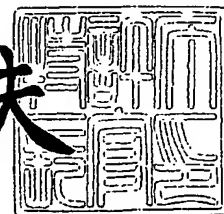
PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 6月17日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3052012

【書類名】 特許願

【整理番号】 P5962

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C03K 3/14

【発明者】

【住所又は居所】 京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 三洋化成工業株式会社内

【氏名】 中野 智治

【特許出願人】

【識別番号】 000002288

【氏名又は名称】 三洋化成工業株式会社

【代表者】 笥 哲男

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 033031

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 CMP プロセス用研磨液及びそれを用いた研磨方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 研磨材、水系溶媒及び添加剤からなる CMP プロセス用研磨液であって、該研磨材がキャピラリー方式粒度分布測定装置により測定される粒子径 20～80 nm の範囲の粒子を研磨液の重量に基づいて 15 重量%以上含有されるものであり、且つ該添加剤が研磨中に研磨発生物が反応して皮膜を形成させる触媒である CMP プロセス用研磨液。

【請求項 2】 前記添加剤が、25℃における解離定数 pK_b が 3 以上、9 以下の塩基性物質であり、研磨液の重量に基づいて 0.01 重量%以上含有される請求項 1 記載の CMP プロセス用研磨液。

【請求項 3】 前記添加剤が第 1 級アミノ基を有する脂肪族アミン及び／又はアンモニアである請求項 1 又は 2 記載の CMP プロセス用研磨液。

【請求項 4】 前記研磨材が、二酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化セリウム、窒化珪素及び酸化ジルコニウムからなる群より選ばれる 1 種又は 2 種以上の無機粉末である請求項 1～3 の何れか記載の CMP プロセス用研磨液。

【請求項 5】 前記研磨材がコロイダルシリカである請求項 1～4 の何れか記載の CMP プロセス用研磨液。

【請求項 6】 請求項 1～5 の何れかに記載の研磨液を用い、研磨中に研磨発生物が反応により皮膜を形成して研磨するデバイスウェハーの研磨方法。

【請求項 7】 前記皮膜が二酸化珪素膜である請求項 6 記載の研磨方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、CMP プロセス用研磨液に関する。さらに詳しくは半導体素子を製造する際の CMP プロセス用研磨液に関し、特に層間絶縁膜の平坦化工程や、シャロートレンチ素子分離、キャパシタ又は金属配線等の溝への埋め込み層の形成工程等において用いられる CMP プロセス用研磨液に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、CMPプロセスにおいて、研磨後の平坦性の向上を目的として、研磨液に高分子型アニオン界面活性剤を用いる技術が知られている(例えば、特許文献1)。この技術は、研磨前のデバイスウェハー及び／又は研磨材に活性剤が相互作用するが、ある一定の研磨圧力以上をかけてこの相互作用をうち破ることで研磨を進行させる。表面にパターンの形成されたデバイスウェハーの凹部は相対的に研磨圧力がかかりにくいいため、結果的にパターンウェハーの凸部を選択的に研磨することになり、優れた平坦性を発現させようというものである。

なお、CMPとは、デバイスウェハーの表面に形成されたパターンの段差を取り除き平坦化するための研磨方法であって、化学研磨と機械研磨を組み合わせたメカノケミカル研磨(Chemical Mechanical Planarization)を意味する。

【0003】**【特許文献1】**

特開2001-57353号公報

【0004】**【発明が解決しようとする課題】**

しかし、この方法では、高研磨圧力でなければ研磨が進行せず、そのため研磨後のウェハーに多くの傷を残すことになり、デバイスウェハーの良品率を著しく低下させる。

また、高分子型アニオン界面活性剤と研磨液との混合時に研磨材の凝集が起こりやすく、研磨特性にばらつきが発生するという問題点；洗浄後においても被加工物表面に高分子型アニオン界面活性剤が残存しやすく、デバイスウェハーの良品率が上がらないという問題；高分子型アニオン界面活性剤と研磨材との2液を研磨の直前に混合する必要がある、作業性が低いという問題点等がある。

すなわち、本発明は、上記の問題点を改良して優れた研磨特性（平坦化特性、低傷特性、高洗浄特性等）を安定して発揮しうるCMPプロセス用研磨液を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。

すなわち、本発明は、研磨材、水系溶媒及び添加剤からなるCMPプロセス用研磨液であって、該研磨材がキャピラリー方式粒度分布測定装置により測定される粒子径20～80 nmの範囲の粒子を研磨液の重量に基づいて15重量%以上含有されるものであり、且つ該添加剤が研磨中に研磨発生物が反応して皮膜を形成させる触媒であるCMPプロセス用研磨液である。

【0006】**【発明の実施の形態】**

本発明の研磨材は、キャピラリー方式粒度分布測定装置により測定される

粒子径20～80 nmの範囲の粒子を研磨液の重量に基づいて15重量%以上含有されることが必須であり、好ましくは粒子径30～70 nmの範囲の粒子を研磨液の重量に基づいて10重量%以上含有されるものであり、特に好ましくは粒子径40～60 nmの範囲の粒子を研磨液の重量に基づいて5重量%以上含有されるものである。粒子径20～80 nmの範囲の粒子が研磨液の重量に基づいて15重量未満であると研磨後に優れた平坦化特性を発現しにくくなる。

ここで粒子径はキャピラリー方式粒度分布測定装置により測定される

値である。キャピラリー法による粒度分布測定法としては、例えば、MATEC APPLIED SCIENCES社の粒度分布測定装置CHDF-2000等を用いて測定できる。

(CHDF-2000を用いた場合の測定方法)

測定する研磨液をイオン交換水で10～20倍に希釈し0.5ミクロンのフィルターで濾過し、約1mlマイクロシリンジで粒度分布測定装置に注入した後、圧力3500psi、流速1.4ml/分でキャピラリーカラムの中を移動させ粒子を分離させ、波長220nmのUVディテクターを用い粒子径及び濃度を測定する。

【0007】

上記の研磨材の材質としては、無機粉末及び有機粉末のいずれも使用することができる。単独でも二種以上併用してもよい。

有機粉末としては、エポキシ樹脂粉末、ウレタン樹脂粉末、ビニル樹脂粉末、ポリエステル、ベンゾグアナミン樹脂粉末、シリコン樹脂粉末、ノボラック樹脂粉末およびフェノール樹脂粉末等挙げられる。

無機粉末としては、金属酸化物及び金属窒化物等が用いられる。

金属酸化物としては、元素の長周期型周期表の4 A族、3 B族、4 B族及び3 A族のランタノイドの金属酸化物が挙げられ、例えば、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム、二酸化珪素及び酸化セリウム等が挙げられる。

金属窒化物としては元素の周期表の4 A族、3 B族、4 B及びランタノイドの金属酸化物が挙げられ、例えば窒化ジルコニウム、窒化アルミニウム、窒化珪素及び窒化セリウム等が挙げられる。

上記の無機粉末からなる群から選ばれる1種又は2種以上を使用してもよい。

これらの研磨材のうち、無機粉末が好ましく、より好ましくは金属酸化物であり、特に好ましくは二酸化珪素である。

【0008】

研磨材粒子の形態としては、特に限定はない。具体的には、例えば酸化ジルコニウムの場合は、単斜晶、正方晶、及び非晶質のものや、フュームド状のもの（フュームドジルコニア）等；酸化アルミニウムの場合には、 α -、 δ -、 θ -、 κ -アルミナやフュームド状のもの（フュームドアルミナ）等；二酸化珪素の場合には、コロイダル状、フュームド状のもの等；酸化セリウムの場合には、六方晶系、等軸晶系、及び面心立方晶系のもの等；窒化珪素の場合は、 α -、 β -、アモルファス窒化珪素等が挙げられるが、これらの形態にこだわらない。形態としては、好ましくはフュームド状、特にコロイダル状である。

【0009】

研磨材全体としては、好ましくは1～250 nmの粒子径をもつものであり、20～100 nmの平均粒子径を有するものである。その中で、上記のキャピラリー法による粒子径20～80 nmの範囲の粒子を研磨液の重量に基づいて15重量%以上含有することが必須である。粒子径20～80 nmの範囲の粒子を研磨液の重量に基づいて15重量%以上含有させる方法としては、例えばイオン交換法、溶液化学反応法や火炎酸化法等の製造法によってコロイダル状やヒューム

ド状にする方法が挙げられるが、これらの方法にこだわらない。

特に好ましいものは、イオン交換法又は溶液化学反応法による、粒子径20～80nmの範囲の粒子を研磨液の重量に基づいて15重量%以上含有するコロイダルシリカである。

【0010】

本発明における添加剤は、研磨中に研磨発生物が反応して皮膜を形成させる触媒となるものであることが必須である。すなわち、研磨によりウェハー及び／又は研磨材から発生した物（研磨発生物という）が添加剤を触媒として反応し皮膜を形成するものである。具体的には、例えば研磨材としてシリカ研磨材を使用すると、研磨対象である酸化膜ウェハー及びこのシリカ研磨材から研磨によりこの発生したシリケート化合物が添加剤の触媒効果により重合（縮合）し皮膜を形成することが挙げられる。

【0011】

このような添加剤としては、好ましくは25℃における解離定数 pK_b が3以上、9以下の塩基性物質等が挙げられる。この添加剤の量は好ましくは研磨液の重量に基づいて0.01～10重量%含有するものである。より好ましくは pK_b が3以上、7以下の塩基性物質を研磨液の重量に基づいて上記量含有するものであり、特に好ましくは pK_b が3以上、6以下の塩基性物質を研磨液の重量に基づいて上記量%含有するものである。添加剤の量が研磨液の重量に基づいて0.01重量%以上であると、優れた平坦化特性を発現する。

解離定数 pK_b は、塩基性有機化合物の電離的解離度を示す電離指数であり、これはその添加剤の有する電離定数 K_b の逆数の対数値として求められる。この数値は最大14までであり、大きい程塩基性としての作用は小さくなる。

【0012】

解離定数 pK_b が3以上、9以下の塩基性物質である添加剤としては、アンモニア及びアミノ化合物が挙げられる。

アミノ化合物としては、下記の脂肪族アミン、脂環式アミン、芳香族アミン、ポリアミドポリアミン、ポリエーテルポリアミン、エポキシ付加ポリアミン、シアノエチル化ポリアミン、第4級アンモニウム塩、アミノアルコール、その他の

アミンが挙げられる。

【0013】

(i) 脂肪族アミン類 (炭素数2~18、官能基数1~7、分子量60~500) ;

①アミノ基数1個の脂肪族アミン類;

例えば、炭素数1~8のモノアルキルアミン (イソプロピルアミン、イソブチルアミン等)、炭素数2~12のジアルキルアミン (ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジプロピルアンモニウムハイドロオキシド、ジイソプロピルアンモニウムハイドロオキシド等)、炭素数3~16のトリアルキルアミン (トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリイソブチルアミン等) 等;

②アミノ基数2~7又はそれ以上の脂肪族アミン (炭素数2~18、分子量60~500) ;

例えば、炭素数2~6のアルキレンジアミン (エチレンジアミン、プロピレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等)、ポリアルキレン (炭素数2~6) ポリアミン [ジエチレントリアミン、イミノビスプロピルアミン、ビス (ヘキサメチレン) トリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン等];

【0014】

③②のアルキル (炭素数1~4) 又はヒドロキシアルキル (炭素数2~4) 置換体 [ジアルキル (炭素数1~3) アミノプロピルアミン、N, N'-ジメチルヘキサメチレンジアミン、アミノエチルエタノールアミン、2, 5-ジメチルヘキサメチレンジアミン、メチルイミノビスプロピルアミン等];

④芳香脂肪族アミン類 (炭素数8~15) (キシリレンジアミン、テトラクロロ-p-キシリレンジアミン等);

【0015】

(ii) 脂環式ポリアミン (炭素数4~15、官能基数2~3);

1, 3-ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミン、メンセンジアミン、

4, 4'-メチレンジシクロヘキサンジアミン等;

(iii) 複素環式ポリアミン (炭素数4~15、官能基数2~3);

ピペラジン、N-アミノエチルピペラジン、1, 4-ジアミノエチルピペラジン、1, 4-ビス (2-アミノ-2-メチルプロピル) ピペラジン、[3, 9-ビス (3-アミノプロピル) -2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ [5, 5] ウンデカン等] 等;

【0016】

(iv) 芳香族ポリアミン (アミノ基数2~7、炭素数6~20);

例えば、非置換芳香族ポリアミン、例えば1, 2-, 1, 3-及び1, 4-フェレンジアミン、2, 4'-及び4, 4'-ジフェニルメタンジアミン、クルードジフェニルメタンジアミン [ポリフェニルポリメチレンポリアミン]、ジアミノジフェニルスルホン、ベンジジン、チオジアニン、ビス (3, 4-ジアミノフェニル) スルホン、2, 6-ジアミノピリジン、m-アミノベンジルアミン、トリフェニルメタン-4, 4', 4"-トリアミン、ナフチレンジアミン;

核置換アルキル基 (例えばメチル、エーテル、n-及びi-プロピル、ブチル等の炭素数1~4のアルキル基) を有する芳香族ポリアミン、例えば2, 4-および2, 6-トリレンジアミン、クルードトリレンジアミン、ジエチルトリレンジアミン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジフェニルメタン、4, 4'-ビス (o-トルイジン)、ジアニシジン、ジアミノジトリルスルホン、1, 3-ジメチル-2, 4-ジアミノベンゼン、1, 3-ジエチル-2, 4-ジアミノベンゼン、1, 3-ジメチル-2, 6-ジアミノベンゼン、1, 4-ジエチル-2, 5-ジアミノベンゼン、1, 4-ジイソプロピル-2, 5-ジアミノベンゼン、1, 4-ジブチル-2, 5-ジアミノベンゼン、2, 4-ジアミノメシレン、1, 3, 5-トリエチル-2, 4-ジアミノベンゼン、1, 3, 5-トリイソプロピル-2, 4-ジアミノベンゼン、1-メチル-3, 5-ジエチル-2, 4-ジアミノベンゼン、1-メチル-3, 5-ジエチル-2, 6-ジアミノベンゼン、2, 3-ジメチル-1, 4-ジアミノナフタレン、2, 6-ジメチル-1, 5-ジアミノナフタレン、2, 6-ジイソプロピル-1, 5-ジアミノナフタレン、2, 6-ジブチル-1, 5-ジアミノナフタレン、3, 3', 5, 5'

ーテトラメチルベンジジン、3, 3', 5, 5'-テトライソプロピルベンジジン、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3', 5, 5'-テトラエチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3', 5, 5'-テトライソプロピル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3', 5, 5'-テトラブチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 5-ジエチル-3'-メチル-2', 4-ジアミノジフェニルメタン、3, 5-ジイソプロピル-3'-メチル-2', 4-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジエチル-2, 2'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジフェニルメタン、3, 3', 5, 5'-テトラエチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3', 5, 5'-テトライソプロピル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3', 5, 5'-テトラエチル-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3', 5, 5'-テトライソプロピル-4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、これらの異性体の種々の割合の混合物；

【0017】

核置換電子吸引基（例えばCl、Br、I、F等のハロゲン；メトキシ、エトキシ等のアルコキシ基；ニトロ基等）を有する芳香族ポリアミン、例えばメチレンビス-ο-クロロアニリン、4-クロロ-ο-フェニレンジアミン、2-クロル-1, 4-フェニレンジアミン、3-アミノ-4-クロロアニリン、4-ブロモ-1, 3-フェニレンジアミン、2, 5-ジクロル-1, 4-フェニレンジアミン、5-ニトロ-1, 3-フェニレンジアミン、3-ジメトキシ-4-アミノアニリン；4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチル-5, 5'-ジプロモ-ジフェニルメタン、3, 3'-ジクロロベンジジン、3, 3'-ジメトキシベンジジン、ビス（4-アミノ-3-クロロフェニル）オキシド、ビス（4-アミノ-2-クロロフェニル）プロパン、ビス（4-アミノ-2-クロロフェニル）スルホン、ビス（4-アミノ-3-メトキシフェニル）デカン、ビス（4-アミノフェニル）スルフィド、ビス（4-アミノフェニル）テルリド、ビス（4-アミノフェニル）セレニド、ビス（4-アミノ-3-メトキシフェニル）ジスルフィド、4, 4'-メチレンビス（2-ヨードアニリン）、4, 4'-メチレンビス（

2-ブロモアニリン)、4, 4'-メチレンビス(2-フルオロアニリン)、4-アミノフェニル-2-クロロアニリン;

2級アミノ基を有する芳香族ポリアミン [上記芳香族ポリアミンの-NH₂の一部または全部が-NH-R' (R'はアルキル基例えばメチル、エーテル等の低級アルキル基)で置き換ったもの] 例えば4, 4'-ジ(メチルアミノ)ジフェニルメタン、1-メチル-2-メチルアミノ-4-アミノベンゼン;

【0018】

(v) ポリアミドポリアミン;

ジカルボン酸(ダイマー酸等)と過剰の(酸1モル当り1~2級アミノ基が2モルの)ポリアミン類(官能基数2~7の上記アルキレンジアミン、ポリアルキレンポリアミン等)との縮合により得られるポリアミドポリアミン(数平均分子量200~1,000)等;

【0019】

(vi) ポリエーテルポリアミン(アミノ基数;好ましくは2~7);

ポリエーテルポリオール(OH数;好ましくは2~7)のシアノエチル化物の水素化物(分子量230~1,000)等;

(vii) エポキシ付加ポリアミン;

エポキシ化合物[特開2001-40331号公報記載の上記ポリエポキシサイド(B1)及びモノエポキシサイド(b)]1モルをポリアミン類(上記アルキレンジアミン、ポリアルキレンポリアミン等)に1~30モル付加させることによって得られるエポキシ付加ポリアミン(分子量230~1,000)等;

【0020】

(viii) シアノエチル化ポリアミン: アクリロニトリルとポリアミン類(上記脂肪族ポリアミン等)との付加反応により得られるシアノエチル化ポリアミン、ビスシアノエチルジエチレントリアミン等(分子量230~606)等;

(ix) その他のポリアミン化合物;

- ①ヒドラジン類(ヒドラジン、モノアルキル(炭素数1~5)ヒドラジン等);
- ②ジヒドラジッド類(コハク酸ジヒドラジッド, アジピン酸ジヒドラジッド等の炭素数4~30の脂肪族系ジヒドラジッド; イソフタル酸ジヒドラジッド, テレ

フタル酸ジヒドラジッド等の炭素数10～40の芳香族系ジヒドラジッド);

③グアニジン類 (ブチルグアニジン等の炭素数1～5のアルキルグアニジン; 1-シアノグアニジン等のシアノグアニジン);

④ジシアンジアミド等;

並びにこれらの2種以上の混合物。

【0021】

(x) アミジン類の第4級アンモニウム塩

上記第4級アンモニウムカチオンとしては下記のものが挙げられる。対アニオンとしては、ハロゲンイオン、カルボン酸アニオン、スルホン酸アニオン、リン酸アニオン等が挙げられるがこれらに限定されない。

①炭素数3～30又はそれ以上のイミダゾリニウム;

1,2,3-トリメチルイミダゾリニウム、1,2,3,4-テトラメチルイミダゾリニウム、1,3,4-トリメチル-2-エチルイミダゾリニウム、1,3-ジメチル-2,4-ジエチルイミダゾリニウム、1,2-ジメチル-3,4-ジエチルイミダゾリニウム、1,2-ジメチル-3-エチルイミダゾリニウム、1-エチル-3-メチルイミダゾリニウム、1-メチル-3-エチルイミダゾリニウム、1,2,3,4-テトラエチルイミダゾリニウム、1,2,3-トリエチルイミダゾリニウム、4-シアノ-1,2,3-トリメチルイミダゾリニウム、2-シアノメチル-1,3-ジメチルイミダゾリニウム、4-アセチル-1,2,3-トリメチルイミダゾリニウム、3-アセチルメチル-1,2-ジメチルイミダゾリニウム、4-メチルカルボキシメチル-1,2,3-トリメチルイミダゾリニウム、3-メトキシ-1,2-ジメチルイミダゾリニウム、4-ホルミル-1,2,3-トリメチルイミダゾリニウム、4-ホルミル-1,2-ジメチルイミダゾリニウム、3-ヒドロキシエチル-1,2,3-トリメチルイミダゾリニウム、3-ヒドロキシエチル-1,2-ジメチルイミダゾリニウム等;

【0022】

②炭素数3～30又はそれ以上のイミダゾリウム;

1,3-ジメチルイミダゾリウム、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム、1-メチル-3-エチルイミダゾリウム、1,2,3-トリメチルイミダゾリウム

ム、1, 2, 3, 4-テトラメチルイミダゾリウム、1, 3-ジメチル-2-エチルイミダゾリウム、1, 2-ジメチル-3-エチルイミダゾリウム、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム、1-メチル-3-エチルイミダゾリウム、1, 2, 3-トリエチルイミダゾリウム、1, 2, 3, 4-テトラエチルイミダゾリウム、1, 3-ジメチル-2-フェニルイミダゾリウム、1, 3-ジメチル-2-ベンジルイミダゾリウム、1-ベンジル-2, 3-ジメチルイミダゾリウム、4-シアノ-1, 2, 3-トリメチルイミダゾリウム、3-シアノメチル-1, 2-ジメチルイミダゾリウム、4-アセチル-1, 2, 3-トリメチルイミダゾリウム、3-アセチルメチル-1, 2-ジメチルイミダゾリウム、4-カルボキシメチル-1, 2, 3-トリメチルイミダゾリウム、4-メトキシ-1, 2, 3-トリメチルイミダゾリウム、4-ホルミル-1, 2, 3-トリメチルイミダゾリウム、3-ホルミルメチル-1, 2-ジメチルイミダゾリウム、3-ヒドロキシエチル-1, 2-ジメチルイミダゾリウム、2-ヒドロキシエチル-1, 3-ジメチルイミダゾリウム、N, N'-ジメチルベンゾイミダゾリウム、N, N'-ジエチルベンゾイミダゾリウム、N-メチル-N'-エチルベンゾイミダゾリウム等；

【0023】

③炭素数4～30又はそれ以上のテトラヒドロピリミジニウム；

1, 3-ジメチルテトラヒドロピリジニウム、1, 2, 3-トリメチルテトラヒドロピリジニウム、1, 2, 3, 4-テトラメチルテトラヒドロピリジニウム、8-メチル-1, 8-ジアザビシクロ [5, 4, 0] -7-ウンデセニウム、5-メチル-1, 5-ジアザビシクロ [4, 3, 0] -5-ノネニウム、4-シアノ-1, 2, 3-トリメチルテトラヒドロピリミジニウム、3-シアノメチル-1, 2-ジメチルテトラヒドロピリミジニウム、4-アセチル-1, 2, 3-トリメチルテトラヒドロピリミジニウム、3-アセチルメチル-1, 2-ジメチルテトラヒドロピリミジニウム、4-メチルカルボキシメチル-1, 2, 3-トリメチル-テトラヒドロピリミジニウム、4-メトキシ-1, 2, 3-トリメチルテトラヒドロピリミジニウム、3-メトキシメチル-1, 2-ジメチルテトラヒドロピリミジニウム、4-ヒドロキシメチル-1, 2, 3-トリメチルテトラヒ

ドロピリミジニウム、4-ヒドロキシメチル-1, 3-ジメチルテトラヒドロピリミジニウム等;

【0024】

④炭素数4～30又はそれ以上のジヒドロピリミジニウム;

1, 3-ジメチル-2, 4-もしくは-2, 6-ジヒドロピリミジニウム [これらを1, 3-ジメチル-2, 4, (6)-ジヒドロピリミジニウムと表記し、以下同様の表現を用いる。]、1, 2, 3-トリメチル-2, 4, (6)-ジヒドロピリミジニウム、1, 2, 3, 4-テトラメチル-2, 4, (6)-ジヒドロピリミジニウム、1, 2, 3, 5-テトラメチル-2, 4, (6)-ジヒドロピリミジニウム、8-メチル-1, 8-ジアザシクロ [5, 4, 0] -7, 9 (10)-ウンデカンジェニウム、5-メチル-1, 5-ジアザシクロ [4, 3, 0] -5, 7 (8)-ノナジェニウム、2-シアノメチル-1, 3-ジメチル-2, 4, (6)-ジヒドロピリミジニウム、3-アセチルメチル-1, 2-ジメチル-2, 4, (6)-ジヒドロピリミジニウム、4-メチルカルボキシメチル-1, 2, 3-トリメチル-2, 4, (6)-ジヒドロピリミジニウム、4-メトキシ-1, 2, 3-トリメチル-2, 4, (6)-ジヒドロピリミジニウム、4-ホルミル-1, 2, 3-トリメチル-2, 4, (6)-ジヒドロピリミジニウム、3-ヒドロキシエチル-1, 2-ジメチル-2, 4, (6)-ジヒドロピリミジニウム、2-ヒドロキシエチル-1, 3-ジメチル-2, 4, (6)-ジヒドロピリミジニウム等;

【0025】

⑤炭素数3～30又はそれ以上のイミダゾリニウム骨格を有するグアニジウム;

2-ジメチルアミノ-1, 3, 4-トリメチルイミダゾリニウム、2-ジエチルアミノ-1, 3, 4-トリメチルイミダゾリニウム、2-ジエチルアミノ-1, 3-ジメチル-4-エチルイミダゾリニウム、2-ジメチルアミノ-1-メチル-3, 4-ジエチルイミダゾリニウム、2-ジエチルアミノ-1, 3, 4-トリエチルイミダゾリニウム、2-ジメチルアミノ-1, 3-ジメチルイミダゾリニウム、2-ジエチルアミノ-1, 3-ジメチルイミダゾリニウム、2-ジエチルアミノ-1, 3-ジエチルイミダゾリニウム、1, 5, 6, 7-テトラヒドロ

-1, 2-ジメチル-2H-イミド [1, 2a] イミダゾリニウム、1, 5, 6, 7-テトラヒドロ1, 2-ジメチル-2H-ピリミド [1, 2a] イミダゾリニウム、1, 5-ジヒドロ-1, 2-ジメチル-2H-ピリミド [1, 2a] イミダゾリニウム、2-ジメチル-3-シアノメチル-1-メチルイミダゾリニウム、2-ジメチルアミノ-3-メチルカルボキシメチル-1-メチルイミダゾリニウム、2-ジメチルアミノ-3-メトキシメチル-1-メチルイミダゾリニウム、2-ジメチルアミノ-4-ホルミル-1, 3-ジメチルイミダゾリニウム、2-ジメチルアミノ-3-ヒドロキシエチル-1-メチルイミダゾリニウム、2-ジメチルアミノ-4-ヒドロキシメチル-1, 3-ジメチルイミダゾリニウム等；

【0026】

⑥炭素数3～30又はそれ以上のイミダゾリウム骨格を有するグアニジウム；

2-ジメチルアミノ-1, 3, 4-トリメチルイミダゾリウム、2-ジエチルアミノ-1, 3, 4-トリメチルイミダゾリウム、2-ジエチルアミノ-1, 3-ジメチル-4-エチルイミダゾリウム、2-ジエチルアミノ-1-メチル-3, 4-ジエチルイミダゾリウム、2-ジエチルアミノ-1, 3, 4-トリエチルイミダゾリウム、2-ジメチルアミノ-1, 3-ジメチルイミダゾリウム、2-ジメチルアミノ-1-エチル-3-メチルイミダゾリウム、2-ジエチルアミノ-1, 3-ジエチルイミダゾリウム、1, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1, 2-ジメチル-2H-イミド [1, 2a] イミダゾリウム、1, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1, 2-ジメチル-2H-ピリミド [1, 2a] イミダゾリウム、1, 5-ジヒドロ-1, 2-ジメチル-2H-ピリミド [1, 2a] イミダゾリウム、2-ジメチルアミノ-3-シアノメチル-1-メチルイミダゾリウム、2-ジメチルアミノ-アセチル-1, 3-ジメチルイミダゾリウム、2-ジメチルアミノ-4-メチルカルボキシメチル-1, 3-ジメチルイミダゾリウム、2-ジメチルアミノ-4-メトキシ-1, 3-ジメチルイミダゾリウム、2-ジメチルアミノ-3-メトキシメチル-1-メチルイミダゾリウム、2-ジメチルアミノ-3-ホルミルメチル-1-メチルイミダゾリウム、2-ジメチルアミノ-4-ヒドロキシメチル-1, 3-ジメチルイミダゾリウム等；

【0027】

⑦炭素数4～30又はそれ以上のテトラヒドロピリミジニウム骨格を有するグアニジウム；

2-ジメチルアミノ-1, 3, 4-トリメチルテトラヒドロピリミジニウム、
2-ジエチルアミノ-1, 3, 4-トリメチルテトラヒドロピリミジニウム、2-
ジエチルアミノ-1, 3-ジメチル-4-エチルテトラヒドロピリミジニウム
、2-ジエチルアミノ-1-メチル-3, 4-ジエチルテトラヒドロピリミジニ
ウム、2-ジメチルアミノ-1, 3-ジメチルテトラヒドロピリミジニウム、2-
ジエチルアミノ-1, 3-ジメチルテトラヒドロピリミジニウム、2-ジエチ
ルアミノ-1, 3-ジエチルテトラヒドロピリミジニウム、1, 3, 4, 6, 7
、8-ヘキサヒドロ-1, 2-ジメチル-2H-イミド [1, 2a] ピリミジニ
ウム、1, 3, 4, 6, 7, 8-ヘキサヒドロ-1, 2-ジメチル-2H-ピリ
ミド [1, 2a] ピリミジニウム、2, 3, 4, 6-テトラヒドロ-1, 2-
ジメチル-2H-ピリミド [1, 2a] ピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-
3-シアノメチル-1-メチルテトラヒドロピリミジニウム、2-ジメチルアミ
ノ-4-アセチル-1, 3-ジメチルテトラヒドロピリミジニウム、2-ジメチル
アミノ-4-メチルカルボキシメチル-1, 3-ジメチルテトラヒドロピリミジ
ニウム、2-ジメチルアミノ-3-メチルカルボキシメチル-1-メチルテトラ
ヒドロピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-3-メトキシメチル-1-メチル
テトラヒドロピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-4-ホルミル-1, 3-ジ
メチルテトラヒドロピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-3-ヒドロキシエチ
ル-1-メチルテトラヒドロピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-4-ヒドロ
キシメチル-1, 3-ジメチルテトラヒドロピリミジニウム等；

【0028】

⑧炭素数4～30又はそれ以上のジヒドロピリミジニウム骨格を有するグアニジ
ウム；

2-ジメチルアミノ-1, 3, 4-トリメチル-2, 4 (6)-ジヒドロピリ
ミジニウム、2-ジエチルアミノ-1, 3, 4-トリメチル-2, 4 (6)-ジ
ヒドロピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-1-メチル-3, 4-ジエチル-

2, 4 (6) - ジヒドロピリミジニウム、2 - ジエチルアミノ - 1 - メチル - 3, 4 - ジエチル - 2, 4 (6) - ジヒドロピリミジニウム、2 - ジエチルアミノ - 1, 3, 4 - トリエチル - 2, 4 (6) - ジヒドロピリミジニウム、2 - ジエチルアミノ - 1, 3 - ジメチル - 2, 4 (6) - ジヒドロピリミジニウム、2 - ジエチルアミノ - 1, 3 - ジメチル - 2, 4 (6) - ジヒドロピリミジニウム、2 - ジメチルアミノ - 1 - エチル - 3 - メチル - 2, 4 (6) - ジヒドロピリミジニウム、1, 6, 7, 8 - テトラヒドロ - 1, 2 - ジメチル - 2 H - イミド [1, 2 a] ピリミジニウム、1, 6 - ジヒドロ - 1, 2 - ジメチル - 2 H - イミド [1, 2 a] ピリミジニウム、1, 6 - ジヒドロ - 1, 2 - ジメチル - 2 H - ピリミド [1, 2 a] ピリミジニウム、2 - ジメチルアミノ - 4 - シアノ - 1, 3 - ジメチル - 2, 4 (6) - ジヒドロピリミジニウム、2 - ジメチルアミノ - 4 - アセチル - 1, 3 - ジメチル - 2, 4 (6) - ジヒドロピリミジニウム、2 - ジメチルアミノ - 3 - アセチルメチル - 1 - メチル - 2, 4 (6) - ジヒドロピリミジニウム、2 - ジメチルアミノ - 3 - メチルカルボキシメチル - 1 - メチル - 2, 4 (6) - ジヒドロピリミジニウム、2 - ジメチルアミノ - 4 - メトキシ - 1, 3 - ジメチル - 2, 4 (6) - ジヒドロピリミジニウム、2 - ジメチルアミノ - 4 - ホルミル - 1, 3 - ジメチル - 2, 4 (6) - ジヒドロピリミジニウム、2 - ジメチルアミノ - 3 - ホルミルメチル - 1 - メチル - 2, 4 (6) - ジヒドロピリミジニウム、2 - ジメチルアミノ - 4 - ヒドロキシメチル - 1, 3 - ジメチル - 2, 4 (6) - ジヒドロピリミジニウム等；

【0029】

(xi) アミノアルコール； (アミノ基数：1、OH基数：1～3)

炭素数2～12のアルカノールアミン類、例えばモノー、ジーおよびトリのアルカノールアミン (モノエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、モノブタノールアミン、トリエタノールアミン、トリプロパノールアミン等)；これらのアルキル (炭素数1～4) 置換体 [N, N - ジアルキルモノアルカノールアミン (N, N - ジメチルエタノールアミン、N, N - ジエチルエタノールアミン等)、N - アルキルジアルカノールアミン (N - メチルジエタノールアミン、N - ブチルジエタノールアミン等)]；およびこれらのジメチル硫酸あるいはペ

ンジクロリド等の4級化剤による窒素原子4級化物等；

【0030】

これらのうちで好ましいのはアンモニア、脂肪族アミン、脂環式ポリアミン、複素環式ポリアミン及び芳香族ポリアミン類であり、より好ましくはアンモニア、及び脂肪族アミンであり、特に好ましくはアンモニア、及び第1級アミノ基を有する脂肪族アミンである。

【0031】

本発明のCMPプロセス用研磨液は、上記の研磨材、水系溶媒及び添加剤が特定量配合されたものであるが、さらに必要により公知の防錆剤、界面活性剤および／又はその他の添加剤（キレート剤、pH調製剤、防腐剤および／又は消泡剤等）等を加えることができる。

防錆剤としては、特に限定されず、石油製品添加剤（昭和49年8月10日幸書房発行）に記載のさび止め剤等が使用でき、例えば、脂肪族カルボン酸（オレイン酸、ステアリン酸等）とアルカリ金属又はアルカリ土類金属との塩；スルホン酸（石油スルホネート等）；りん酸エステル（ラウリルホスフェート等）；ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カルシウム等のケイ酸塩；リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、ポリリン酸ナトリウム等のリン酸塩；亜硝酸ナトリウム等の亜硝酸塩；ベンゾトリアゾール並びにこれらの混合物等が挙げられる。

防錆剤を加える場合、防錆剤の含量は、研磨液の重量に基づいて、0.01重量%以上が好ましく、より好ましくは0.05重量%以上、特に好ましくは0.1重量%以上であり、また、5重量%以下が好ましく、より好ましくは3重量%以下、特に好ましくは2重量%以下である。

【0032】

界面活性剤としては、ノニオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、及び両性界面活性剤が使用できる。

ノニオン性界面活性剤としては、脂肪族アルコール（炭素数8～24）アルキレンオキシド（アルキレンの炭素数2～8）付加物（重合度＝1～100）、（ポリ）オキシアルキレン（アルキレンの炭素数2～8、重合度＝1～100）高級脂肪酸（炭素数8～24）エステル〔モノステアリン酸ポリエチレングリコー

ル（重合度＝20）及びジステアリン酸ポリエチレングリコール（重合度＝30）等]、多価（2価～10価又はそれ以上）アルコール（炭素数2～10）脂肪酸（炭素数8～24）エステル[モノステアリン酸グリセリン、モノステアリン酸エチレングリコール、モノラウリン酸ソルビタンおよびジオレイン酸ソルビタン等]、（ポリ）オキシアルキレン（アルキレンの炭素数2～8、重合度＝1～100）多価（2価～10価又はそれ以上）アルコール（炭素数2～10）高級脂肪酸（炭素数8～24）エステル[モノラウリン酸ポリオキシエチレン（重合度＝10）ソルビタン及びポリオキシエチレン（重合度＝50）ジオレイン酸メチルグルコシド等]、（ポリ）オキシアルキレン（アルキレンの炭素数2～8、重合度＝1～100）アルキル（炭素数1～22）フェニルエーテル、1:1型ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミドおよびアルキル（炭素数8～24）ジアルキル（炭素数1～6）アミノキシド[ラウリルジメチルアミノキシド等]等が挙げられる。

【0033】

アニオン性界面活性剤としては、炭素数8～24の炭化水素カルボン酸又はその塩[(ポリ)オキシエチレン（重合度＝1～100）ラウリルエーテル酢酸ナトリウム、（ポリ）オキシエチレン（重合度＝1～100）ラウリルスルホコハク酸2ナトリウム等]、炭素数8～24の炭化水素硫酸エステル塩[ラウリル硫酸ナトリウム、（ポリ）オキシエチレン（重合度＝1～100）ラウリル硫酸ナトリウム、（ポリ）オキシエチレン（重合度＝1～100）ラウリル硫酸トリエタノールアミン、（ポリ）オキシエチレン（重合度＝1～100）ヤシ油脂肪酸モノエタノールアミド硫酸ナトリウム、]、炭素数8～24の炭化水素スルホン酸塩[ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等]、炭素数8～24の炭化水素リン酸エステル塩[ラウリルリン酸ナトリウム等]及びその他[スルホコハク酸（ポリ）オキシエチレン（重合度＝1～100）ラウロイルエタノールアミド2ナトリウム、ヤシ油脂肪酸メチルタウリンナトリウム、ヤシ油脂肪酸サルコシンナトリウム、ヤシ油脂肪酸サルコシントリエタノールアミン、N-ヤシ油脂肪酸アシル-L-グルタミン酸トリエタノールアミン、N-ヤシ油脂肪酸アシル-L-グルタミン酸ナトリウム、ラウロイルメチル-β-アラニンナトリウム等]等

が挙げられる。

また、アクリル酸やメタクリル酸などの重合体（重合度＝2～200）のアルカリ金属塩も使用可能である。

【0034】

両性界面活性剤としては、ベタイン型両性界面活性剤〔ヤシ油脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン、ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、2-アルキル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、ラウリルヒドロキシスルホベタイン、ラウロイルアミドエチルヒドロキシエチルカルボキシメチルベタインヒドロキシプロピル等〕およびアミノ酸型両性界面活性剤〔 β -ラウリルアミノプロピオン酸ナトリウム等〕等が挙げられる。

界面活性剤を加える場合、界面活性剤の含量は、研磨液の重量に基づいて、0.01重量%以上が好ましく、よりに好ましくは0.05重量%以上、特に好ましくは0.1重量%以上であり、また、5重量%以下が好ましく、より好ましくは3重量%以下、特に好ましくは1重量%以下である。

【0035】

キレート剤としては、例えば、ポリアクリル酸ナトリウム、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム、コハク酸ナトリウム及び1-ヒドロキシエタン-1,1-ジホスホン酸ナトリウム等が挙げられる。

pH調整剤としては、例えば、酢酸、ほう酸、クエン酸、蔞酸、磷酸および塩酸等の酸；水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウム等のアルカリ等が挙げられる。

防腐剤としては、例えば、塩酸アルキルジアミノエチルグリシン等が挙げられる。

消泡剤としては、例えば、シリコーン消泡剤、長鎖アルコール消泡剤、脂肪酸エステル消泡剤、ポリオキシアルキレン消泡剤及び金属セッケン消泡剤等が挙げられる。

これらのその他の添加剤（キレート剤、pH調整剤、防腐剤及び消泡剤等）を加える場合、これらの含量は、研磨液の重量に基づいて、0.001重量%以上

が好ましく、より好ましくは0.05重量%以上、特に好ましくは0.01重量%以上であり、また、10重量%以下が好ましく、より好ましくは5重量%以下、特に好ましくは2重量%以下である。

【0036】

本発明のCMPプロセス用研磨液の製造方法は各原料を配合すればよく、通常の攪拌機等の他に、分散機（ホモジナイザー、超音波分散機、ボールミルおよびビーズミル等）も使用でき、温度、時間等の限定はないが、好ましくは、製造時の温度は5℃以上、40℃以下である。

本発明のCMPプロセス用研磨液の使用方法は、スラリータンクにストックし、このスラリータンクから定量ポンプを使って研磨ヘッド付近へ供給され、通常、1分間に50～500ml使用される。パッドは通常のポリウレタン発泡体が可能である。研磨装置及び研磨条件は、公知の装置及び条件が適用できる。

研磨後のCMPプロセス用研磨液は、リサイクルすることができ、その際、濾過等により精製することができる。

また、本研磨液で研磨後に形成された皮膜を除去する必要があるときは、例えば、上記研磨液を1.1倍～10倍に希釈した研磨液を用いて追加研磨することで容易に皮膜を除去できる。

【0037】

本発明者は、上記研磨材及び添加剤の質、量が、研磨特性、すなわち、表面にパターンの形成されたデバイスウェハーを研磨した際に段差の凹部を研磨することなく、選択的に凸部のみ研磨することができる特性（平坦化特性）と大きな相関があることを見出したものである。

すなわち、本発明の研磨液は、従来技術のようにあらかじめ活性剤等の、デバイスウェハー及び／又は研磨材に相互作用する添加剤を加えることで表面にパターンの形成されたデバイスウェハーの凹部を保護し、選択的に凸部を研磨して平坦化特性を発現させるのではなく、研磨中に研磨中に研磨発生物が化学反応により新たな皮膜を生成させることで、これが表面にパターンの形成されたデバイスウェハーの凹部を保護し、選択的に凸部を研磨して平坦化特性を発現させるものである。研磨材としてシリカ研磨材を使用する場合は、研磨により酸化膜ウェハ

ー及びシリカ研磨材から発生したシリケート化合物が添加剤の触媒効果により重合（縮合）して皮膜を形成するものと推定される。皮膜の厚さは好ましくは数十～数百Åと推定される。

研磨条件としては、重合（縮合）反応を促進させるために、温度は高い方が好ましく、時間も長い方が好ましいが他の研磨条件や研磨量との絡みもあり特に限定できない。

【0038】

本発明により、研磨後のウェハー上に無数の傷を残すことなく、また、添加剤による研磨材の凝集を防ぎ、また、研磨後の洗浄も容易に行うことが可能になり、デバイスウェハーの良品率を著しく向上させることが可能となる。

本発明のCMPプロセス用研磨液は、半導体産業等におけるデバイスウェハーや液晶ディスプレイ用基板の表面平坦化加工に使用される。特に、少なくとも二酸化珪素膜が形成されたデバイスウェハーの表面平坦化加工に適する。

【0039】

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。以下において、部及び%はそれぞれ重量部又は重量%を示す。

【0040】

製造例 1

0.1%ケイ酸ナトリウム水溶液1,000gを陽イオン性交換樹脂（ダイアイオンSK1B；三菱化学社製）1,000gのカラムに通した後、50℃3時間攪拌してシリカゾルを得た。室温に冷却後、脱水・濃縮によりシリカ濃度30%のスラリー（1）を得た。

【0041】

製造例 2

1Lの攪拌機つきガラス製反応容器に、トルエン360ml、ソルビタンモノオレート10.8g、イオン交換水120ml、酢酸1mlを仕込み50℃で10分間激しく攪拌して乳化した。この中にテトラエトキシシラン140mlを一

気投入し、50℃で3時間反応させて、シリカゾルを得た。室温に冷却後このシリカゾルを濾紙（No. 2）で濾過し、濾紙上のシリカゾルをメタノール及びイオン交換水各1Lでこの順に洗浄後、イオン交換水に分散してシリカ濃度30%のスラリー（2）を得た。

【0042】

製造例3

製造例1と同様に0.1%ケイ酸ナトリウム水溶液1,000gを陽イオン性交換樹脂（ダイアイオンSK1B；三菱化学社製）1,000gのカラムに通した後、65℃5時間攪拌してシリカゾルを得た。室温に冷却後、脱水・濃縮によりシリカ濃度30%のスラリー（3）を得た。

【0043】

実施例1

プラネタリーミキサーにスラリー（1）を1,000g、30%アンモニア水溶液を13.4g投入し、15分間攪拌してCMPプロセス用研磨液1を得た。

【0044】

実施例2

プラネタリーミキサーにスラリー（2）を1,000g、30%アンモニア水溶液を33.5g投入し、15分間攪拌してCMPプロセス用研磨液2を得た。

【0045】

実施例3

プラネタリーミキサーにスラリー（1）を1,000g、ヘキサメチレンジアミンを40.0g投入し、15分間攪拌してCMPプロセス用研磨液3を得た。

【0046】

比較例1

プラネタリーミキサーにスラリー（3）を1,000g、30%アンモニア水溶液を33.5g投入し、15分間攪拌してCMPプロセス用研磨液4を得た。

【0047】

比較例2

プラネタリーミキサーにスラリー（1）を1,000g、水酸化カリウムを4

． 0 g 投入し、15 分間攪拌して CMP プロセス用研磨液 5 を得た。

【0048】

<評価 1；粒子径 20～80 nm の範囲の研磨材濃度測定>

実施例 1～3 及び比較例 1～2 で調製した CMP プロセス用研磨液 1～5 及び比較例 3 として市販の Cabot 社製 CMP プロセス用研磨液 SS-25（研磨液 6）を用い、研磨液中の粒子径 20～80 nm、30～70 nm、40～60 nm の範囲の研磨材濃度（重量％）を、粒度分布測定装置 CHDF-2000 を用いて求めた。結果を表 1 に示す。

【0049】

<評価 2：皮膜形成の確認>

実施例 1～3 及び比較例 1～3 の研磨液 1～7 によるブランケットウェハーを用いた皮膜形成有無の研磨試験を行った。ブランケットウェハーとしては、テトラエトキシシラン（TEOS）－プラズマ CVD 法により表面に酸化珪素膜を 15,000 Å の厚みで成膜した直径 8 インチシリコンウェハーを使用した。研磨は片面研磨機（MAT-ARW681M：エムエーティ社製）を使用し、研磨パッドは、IC1000（050）K-Groove/Suba400（ロデール社製）を用いた。

研磨条件は、研磨時の研磨ヘッド圧力 50 kPa、研磨ヘッド回転速度を 25 rpm、研磨定盤の回転速度を 30 rpm、研磨液流量を 200 ml/分、研磨時間 1 分で研磨とした。

【0050】

研磨後のパターンウェハーを超純水中でよく洗浄後、スピンドライヤ等を用いて半導体基板上に付着した水滴を払い落とししてから乾燥させ、マイクロスコープ（SH-4500 ハイロックス社製）を用いて、ウェハー表面の皮膜の形成有無を確認した。結果を表 1 に示した。

【0051】

<評価 3：平坦化特性>

次にこれらの CMP プロセス用研磨液による表面に凹凸を有するパターンウェハーの研磨試験を行った。被加工物としては、SKW-7-2（SKW 社製）パタ

ーンウェハーを使用した。

研磨は片面研磨機 MAT-ARW681M (エムエーティ社) を使用し、研磨パッドは、IC1000 (050) K-Groove/Suba400 (ロデール社製) を用いた。

研磨条件は、研磨時の研磨ヘッド圧力 40 kPa、研磨ヘッド回転速度を 58 rpm、研磨定盤の回転速度を 60 rpm、研磨液流量を 200 ml/分、研磨時間 1 分で一次研磨を行い、次いで一次研磨で用いた研磨液をイオン交換水で 1.3 倍に希釈した研磨液を用い、研磨時の研磨ヘッド圧力 40 kPa、研磨ヘッド回転速度を 58 rpm、研磨定盤の回転速度を 60 rpm、研磨液流量を 200 ml/分、研磨時間 15 秒で二次研磨を行った。

【0052】

研磨後のパターンウェハーを 0.5% フッ酸水溶液及び超純水中でよく PVA ブラシ洗浄後、スピンドライヤ等を用いて半導体基板上に付着した水滴を払い落とし、乾燥させ、光干渉式膜厚測定機 (ナノスペック/AFT 6100A ナノメトリクス社製) を用いて、ウェハーの中心、6 時方向へ半径の 1/2、9 時方向へ半径の 1/2、12 時方向へ半径の 1/2 及び 3 時方向のエッジ部に存在する合計 5 つのダイ中の、凸部と凹部の線幅の比が 10:90、30:70、40:60、50:50、60:40、70:30 及び 90:10 の 7 点を測定し、各点における凸部と凹部の膜厚の差の平均値をウェハーの残存段差として算出し、以下の基準で判定した結果を表 1 に示した。

【0053】

- ◎: 2000 Å 未満
- : 2000 Å 以上 3000 Å 未満
- △: 3000 Å 以上 5000 Å 未満
- ×: 5000 Å 以上

【0054】

<評価 4: 残存研磨材数、傷数>

また、評価 3 で研磨したパターンウェハーをサーフスキャン AIT1 及びレビユー SEMeV300 (ともにケーエルエー・テンコール社製) を使用し、研磨

によるウェハー上の残存研磨材の数及び傷の数を観測した。ウェハー上に存在する $0.2\mu\text{m}$ 以上の残存研磨材凝集物及び傷の数を以下の基準で判定し、表 1 に示した。

【0055】

- ◎: 10 個未満
 ○: 10 個以上 20 個未満
 △: 20 個以上 30 個未満
 ×: 30 個以上

【0056】

【表 1】

		実施例			比較例		
		1	2	3	1	2	3
評価 1	20~80nm	20.0%	17.0	19.5	10.0	20.2	3.0
	30~70nm	15.0%	13.0	14.6	6.0	15.1	1.0
	40~60nm	6.5%	6.0	6.3	3.0	6.6	0.4
評価 2		皮膜有り			皮膜無し		
評価 3		◎	◎	◎	×	×	×
評価 4	残存粒子数	◎	◎	○	△	◎	△
	傷	○	◎	○	△	○	△

【0057】

表 1 の結果から、本発明の CMP プロセス用研磨液を用いて研磨を行うと、研磨性能（平坦性能）に優れ、残存研磨材及び傷が少なくウェハー表面の仕上がりが優れていることが判る。また、本発明の CMP プロセス用研磨液を用いて研磨を行うと、研磨中に皮膜が形成されており、そのものが平坦性能が優れており、研磨中の皮膜の形成により平坦性能が優れることの推察が確認できた。

【0058】

【発明の効果】

本発明の CMP プロセス用研磨液は、従来使用されていた CMP プロセス用研磨液に比較して研磨性能（平坦性能、低傷特性、高洗浄特性等）が著しく優れるという効果を奏する。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 平坦性能、低傷特性、高洗浄特性等の研磨特性を安定して発揮しうる CMP プロセス用研磨液を提供する。

【解決手段】 研磨材、水系溶媒及び添加剤からなる CMP プロセス用研磨液であって、該研磨材がキャピラリー方式粒度分布測定装置により測定される粒子径 20～80 nm の範囲の粒子を研磨液の重量に基づいて 15 重量%以上含有されるものであり、該添加剤が 25℃における解離定数 pK_b が 3 以上、9 以下の塩基性物質等の研磨中に研磨発生物が反応して皮膜を形成させる触媒である CMP プロセス用研磨液である。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2003-131406
受付番号	50300768559
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成15年 5月12日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成15年 5月 9日
-------	-------------

次頁無

特願 2003-131406

出願人履歴情報

識別番号

[000002288]

1. 変更年月日

1990年 8月 8日

[変更理由]

新規登録

住 所

京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

氏 名

三洋化成工業株式会社